

**Untersuchungen zur Reizwirkung von verschiedenen
Desinfektionsmitteln im Schwimmbeckenwasser an der
Konjunktiva des Kaninchenauges**

Roman Zitzelsberger

1977

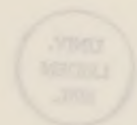
Digitized by the Internet Archive
in 2026

Aus dem Institut
für Medizinische Balneologie und Klimatologie
der Universität München

Vorstand: Prof. Dr. Drexel

Untersuchungen zur Reizwirkung von verschiedenen
Desinfektionsmitteln im Schwimmbeckenwasser an der
Konjunktiva des Kaninchenauges.

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde in der Zahnheilkunde
an der Ludwig-Maximilians-Universität zu
München



vorgelegt von
Roman Zitzelsberger
aus Stockdorf

1977

Mit Genehmigung des Fachbereichs Medizin
der Universität München

Berichterstatter: Prof. Dr. Drexel

Dekan: Prof. Dr. Spann

Tag der mündlichen Prüfung: 15.12.1977



Verzeichnis der Werke

Verzeichnis der Werke, die in der Bibliothek der Universitätsbibliothek Bonn aufbewahrt werden. Die Werke sind nach der Zeit der Entstehung geordnet.

Nr.	Titel	Jahr
1.	Verzeichnis der Werke	1794
2.	Verzeichnis der Werke	1795
3.	Verzeichnis der Werke	1796
4.	Verzeichnis der Werke	1797
5.	Verzeichnis der Werke	1798
6.	Verzeichnis der Werke	1799
7.	Verzeichnis der Werke	1800
8.	Verzeichnis der Werke	1801
9.	Verzeichnis der Werke	1802
10.	Verzeichnis der Werke	1803
11.	Verzeichnis der Werke	1804
12.	Verzeichnis der Werke	1805
13.	Verzeichnis der Werke	1806
14.	Verzeichnis der Werke	1807
15.	Verzeichnis der Werke	1808
16.	Verzeichnis der Werke	1809
17.	Verzeichnis der Werke	1810
18.	Verzeichnis der Werke	1811
19.	Verzeichnis der Werke	1812
20.	Verzeichnis der Werke	1813
21.	Verzeichnis der Werke	1814
22.	Verzeichnis der Werke	1815
23.	Verzeichnis der Werke	1816
24.	Verzeichnis der Werke	1817
25.	Verzeichnis der Werke	1818
26.	Verzeichnis der Werke	1819
27.	Verzeichnis der Werke	1820
28.	Verzeichnis der Werke	1821
29.	Verzeichnis der Werke	1822
30.	Verzeichnis der Werke	1823
31.	Verzeichnis der Werke	1824
32.	Verzeichnis der Werke	1825
33.	Verzeichnis der Werke	1826
34.	Verzeichnis der Werke	1827
35.	Verzeichnis der Werke	1828
36.	Verzeichnis der Werke	1829
37.	Verzeichnis der Werke	1830
38.	Verzeichnis der Werke	1831
39.	Verzeichnis der Werke	1832
40.	Verzeichnis der Werke	1833
41.	Verzeichnis der Werke	1834
42.	Verzeichnis der Werke	1835
43.	Verzeichnis der Werke	1836
44.	Verzeichnis der Werke	1837
45.	Verzeichnis der Werke	1838
46.	Verzeichnis der Werke	1839
47.	Verzeichnis der Werke	1840
48.	Verzeichnis der Werke	1841
49.	Verzeichnis der Werke	1842
50.	Verzeichnis der Werke	1843
51.	Verzeichnis der Werke	1844
52.	Verzeichnis der Werke	1845
53.	Verzeichnis der Werke	1846
54.	Verzeichnis der Werke	1847
55.	Verzeichnis der Werke	1848
56.	Verzeichnis der Werke	1849
57.	Verzeichnis der Werke	1850
58.	Verzeichnis der Werke	1851
59.	Verzeichnis der Werke	1852
60.	Verzeichnis der Werke	1853
61.	Verzeichnis der Werke	1854
62.	Verzeichnis der Werke	1855
63.	Verzeichnis der Werke	1856
64.	Verzeichnis der Werke	1857
65.	Verzeichnis der Werke	1858
66.	Verzeichnis der Werke	1859
67.	Verzeichnis der Werke	1860
68.	Verzeichnis der Werke	1861
69.	Verzeichnis der Werke	1862
70.	Verzeichnis der Werke	1863
71.	Verzeichnis der Werke	1864
72.	Verzeichnis der Werke	1865
73.	Verzeichnis der Werke	1866
74.	Verzeichnis der Werke	1867
75.	Verzeichnis der Werke	1868
76.	Verzeichnis der Werke	1869
77.	Verzeichnis der Werke	1870
78.	Verzeichnis der Werke	1871
79.	Verzeichnis der Werke	1872
80.	Verzeichnis der Werke	1873
81.	Verzeichnis der Werke	1874
82.	Verzeichnis der Werke	1875
83.	Verzeichnis der Werke	1876
84.	Verzeichnis der Werke	1877
85.	Verzeichnis der Werke	1878
86.	Verzeichnis der Werke	1879
87.	Verzeichnis der Werke	1880
88.	Verzeichnis der Werke	1881
89.	Verzeichnis der Werke	1882
90.	Verzeichnis der Werke	1883
91.	Verzeichnis der Werke	1884
92.	Verzeichnis der Werke	1885
93.	Verzeichnis der Werke	1886
94.	Verzeichnis der Werke	1887
95.	Verzeichnis der Werke	1888
96.	Verzeichnis der Werke	1889
97.	Verzeichnis der Werke	1890
98.	Verzeichnis der Werke	1891
99.	Verzeichnis der Werke	1892
100.	Verzeichnis der Werke	1893

Meinen Eltern

Inhaltsverzeichnis

Thema: Untersuchungen zur Reizwirkung von verschiedenen Desinfektionsmitteln im Schwimmbeckenwasser an der Konjunktiva des Kaninchenauges

	Seite
1. Einleitung	1
2. Fragestellung der Arbeit	2
3. Arbeitsmethode	3
3.1. Bau des Kaninchenauges	3
3.2. Operation	4
3.2.1. Narkose	5
3.2.2. Technik	6
3.2.3. Desinfektion	7
3.3. Versuchsanordnung	7
3.4. Zahl der Versuche	8
3.5. Auswertung	8
3.5.1. Fotografie	8
3.5.2. Andere Reaktionen	9
3.5.3. Einteilung der Reizerscheinungen	10
4. Anwendung der Methode, Literatur und Ergebnisse	11
4.1. Cyanursäure	11
4.1.1. Herstellung der Versuchslösungen	13
4.1.2. Durchführung des Versuchs	13
4.1.3. Auswertung	14
4.2. Unterschiedliche pH-Werte	16
4.2.1. Herstellung der Versuchslösungen	17

	Seite
4.2.2. Durchführung des Versuchs	17
4.2.3. Auswertung	18
4.3. Brom	19
4.3.1. Herstellung der Versuchslösungen	21
4.3.2. Durchführung des Versuchs	21
4.3.3. Auswertung	21
4.4. Jod	23
4.4.1. Herstellung der Versuchslösungen	24
4.4.2. Durchführung des Versuchs	24
4.4.3. Auswertung	24
4.5. Vergleich von Chlor, Brom und Jod untereinander	25
5. Diskussion	26
6. Zusammenfassung	28
7. Literaturverzeichnis	30
8. Anhang A Bildteil	35
9. Anhang B Analytische Methoden	39
10. Anhang C Herstellung der Versuchslösungen	43

Thema:

Untersuchungen zur Reizwirkung von verschiedenen Desinfektionsmitteln im Schwimmbeckenwasser an der Konjunktiva des Kaninchenauges.

1. Einleitung

Das Wasser eines öffentlichen Schwimmbades soll vor allem bakteriologisch einwandfrei sein. Das bisher bewährteste Mittel zur Erfüllung dieser Grundforderung ist das Chlor. Nach den Untersuchungen von CARLSON und HÄSSELBARTH (5, 6) zeigte sich, daß wegen der Redoxpotentialabhängigkeit der Keimtötungsgeschwindigkeit eine einwandfreie seuchenhygienische Beschaffenheit des Schwimmbeckenwassers nur unter ganz bestimmten Bedingungen bei Einhaltung entsprechender Reinigungsleistungen der Aufbereitungsanlage aufrecht gehalten werden kann.

Darüber hinaus sollte das Badewasser auch das Allgemeinbefinden des Badenden nicht beeinträchtigen. In einer "Untersuchung der Augenreizung durch freies und gebundenes Chlor im Schwimmbeckenwasser" (EICHELSDÖRFER, 12) konnte bewiesen werden, daß die allgemeinhygienische Beschaffenheit eines Schwimmbeckenwassers und das Wohlbefinden der Badegäste in hohem Maße davon abhängt, inwieweit es gelingt, die Konzentration der Verschmutzungstoffe und somit auch die Bildung des gebundenen Chlors als die Hauptursache für auftretende Augenreizungen niedrig zu halten.

Während man in Hallenbädern einwandfreie hygienische Verhältnisse durch Anpassung der Besucherfrequenz an die jeweilige Reinigungsleistung der Anlage erzielen kann, wird die bakterizide Wirkung des freien wirksamen Chlors in Freibädern oft stark herabgesetzt. Dazu tragen einmal die

längere Verweildauer der Badegäste im Schwimmbecken sowie Wiederholungsbäder und nicht zuletzt die zusätzliche Belastung des Wassers durch Sonnenschutzcremes und Sonnenschutzöle bei. Beträchtliche Verluste an Chlor werden auch durch die Zersetzung bei Sonneneinstrahlung verursacht.

2. Fragestellung

Die oben angeführten Nachteile des Chlors sowie die Geruchsbelästigung haben dazu geführt, andere Desinfektionsmittel zu erproben, die nach Möglichkeit bakterizid genauso wirksam und für den Badenden ebenso oder noch besser verträglich sind.

In meiner Arbeit sollte ich nach der Methode von ALLGAYER und KORZINEK (1, 20) die Verträglichkeit dieser Desinfektionsmittel auf die Konjunktiva des Kaninchenauges untersuchen. Kaninchen sind nach DRAIZE (9) neben Meerschweinchen die am besten geeigneten Versuchstiere.

Zu den Desinfektionsmitteln gehören auch chlorstabilisierend wirkende Verbindungen, die nicht photochemisch zersetzt werden. Als am besten geeignet erwies sich die Cyanursäure (WHITE, 31; GARDINER, 15), deren stabilisierende Wirkung in der Reaktion mit freiem wirksamen Chlor unter Bildung von Chlor-iso-cyanuraten liegt.

Neben den auf Chlor basierenden Entkeimungsverfahren werden vor allem in Frankreich und den USA auch die Halogene Brom und Jod zur Schwimmbeckenwasserdesinfektion herangezogen.

Außerdem untersuchte ich noch den Einfluß unterschiedlicher pH-Werte auf die Reizintensität von freiem Chlor beziehungsweise eine mögliche Intensivierung der Reaktion durch Verschiebung des pH-Wertes. Die pH-Werte waren die pH-Grenzwerte eines Schwimmbeckenwassers von 6,5

und 8,3, wobei die Chlorkonzentration dieser Lösungen bereits im Bereich einer deutlichen Reaktion gehalten wurde.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sollen Aufschluß darüber geben, in welchem Verhältnis die Reizintensität des Chlors zu den anderen angeführten Desinfektionsmitteln steht und ob der unterschiedliche pH-Wert eines mit Chlor desinfizierten Schwimmbeckenwassers einen Einfluß auf die Reizerscheinungen auf die Konjunktiva des Kaninchenauges hat.

3. Arbeitsmethode

Jeder Mensch, der einmal in einem Hallenbad beim Schwimmen war, weiß, daß das stark gechlorte Wasser unangenehme Wirkungen besonders auf die Schleimhäute des Körpers hat. Die Nase beginnt zu laufen und die Augen fangen zu tränen an. Um die Reizintensität von Badewasserzusätzen auf die Schleimhaut des Menschen zu untersuchen, ergab sich das Problem der Suche nach einer geeigneten Methode, diese Reizerscheinungen zu objektivieren.

Im Institut für Medizinische Balneologie und Klimatologie der Universität München wurde von ALLGAYER und KORZINEK (1, 20) eine Methode zur Prüfung der Schleimhautverträglichkeit von Flüssigkeiten durch pertubierte Einwirkung auf die Konjunktiva des Kaninchenauges entwickelt. Kaninchen wurden verwendet, weil sie nach DRAIZE (9) neben Meerschweinchen die am besten geeigneten Tiere sind.

3.1. Bau des Kaninchenauges

Das Kaninchenauge ist in Größe und Aufbau dem menschlichen Auge sehr verwandt, mit dem Unterschied, daß beim Kaninchen nasal noch die Nickhaut liegt, der beim Menschen die Plica semilunaris entspricht. Im nasalen Lid-

winkel schließt sich die Karunkel an, die Talgdrüsen und Lanugohaare enthält.

Bei der Bindehaut unterscheidet man die *Conjunctiva bulbi*, die von den *arteriae ciliares anteriores* versorgt wird, und die *Conjunctiva tarsi*, die durch die mittlere Lidarterie mit dem Gefäßsystem verbunden ist. Die *Conjunctiva bulbi* geht am Limbus in die Hornhaut des Auges über. Nach oben und unten bildet die Bindehaut eine Ausstülpung, den oberen und unteren Konjunktivalsack. In den lateralen Teil des Fornix conjunctivae superior münden die Tränenröhren, die für die nötige Feuchtigkeit der Schleimhaut sorgen. Unter dem Epithel kommen auch Lymphozyten und Plasmazellen vor. Die Bindehaut ist an der Lidhinterfläche fest mit dem Tarsusknorpel verwachsen.

Die *Conjunctiva tarsi et fornicis* hat ein mehrschichtiges Zylinderepithel im Gegensatz zum mehrschichtigen unverhornenden Plattenepithel der *Conjunctiva bulbi*. Das erklärt wahrscheinlich die unterschiedliche Reaktion, denn im Versuch stellte sich heraus, daß die *Conjunctiva bulbi* widerstandsfähiger ist.

Bei Entzündung der Konjunktiva wird ein Sekret abgesondert, das serös, schleimig oder eitrig sein kann, und sich aus entzündlichem Transsudat, Becherzellen, abgeschilferten Epithelen und Tränenflüssigkeit zusammensetzt.

3.2. Operation

Nach ALLGAYER und KORZINEK (1, 20) wird ein Silikonschlauch direkt in den unteren Konjunktivalsack eingesetzt, der die Tiere in keiner Weise belästigt. So ist es möglich, die Konjunktiven der Kaninchen dauernd mit der zu erprobenden Flüssigkeit zu benetzen.

3.2.1 Narkose

Als Narkosemittel wurde Rompun von der Firma Bayer intramuskulär verwendet. Die Betäubung der Kaninchen gestaltete sich zum größten Problem der ganzen Operation. Die auf der Verpackung angegebenen Dosierungen erwiesen sich als fast nicht brauchbar, da die Tiere sehr unterschiedlich reagierten. Mir standen im ganzen neun Hasen zur Verfügung, von denen fünf durch Kreuzung hervorgegangene Zwerghasen waren und vier normale Stallhasen, die im Laufe der Zeit immer größer und dicker wurden, so daß sie für die automatischen Ställe und die Plastikkästen der Versuchsanordnung fast zu groß waren.

Bei den großen Stallhasen fehlte bei richtiger Dosierung (3 - 5 ml) ein Exzitationsstadium fast völlig. Es wirkte sich nur in einem Heben des Kopfes und kurzer Schnappatmung aus. Bei den Zwerghasen jedoch trat fast immer eine ungemein starke Erregung ein, so daß man sehr aufpassen mußte, daß sie sich nicht verletzten. Deshalb wurden die Tiere von mir, wenn sie ins Erregungsstadium kamen, mit beiden Händen festgehalten.

Für die Zwerghasen mußte fast dieselbe Dosierung (2 - 4 ml) aufgewandt werden wie für die großen. Das läßt nur den Schluß zu, daß sie gegen Rompun resistenter sind. Bei meinen Untersuchungen am Auge konnte ich jedoch keine besonderen Differenzen in der Reaktion der kleinen und größeren Hasen feststellen.

Zur örtlichen Betäubung wurde zusätzlich Xylestesin ohne Vasokonstriktor verwendet. Jeweils an den Ein- beziehungsweise Ausstichstellen der Kanüle wurde ein Depot gesetzt. Um diese Stellen gut einsehen zu können, wurden dort, soweit es ging, mit einer Schere die Haare entfernt.

3.2.2. Technik

Nun wird der untere Konjunktivalsack mit den Fingern gehalten, eine scharfe Infusionskanüle temporal nahe der Umschlagfalte eingestochen und in Richtung Parotis vorgeschoben, ohne das Periost zu verletzen. Nach ca. 2 cm wird die Haut nach außen durchstochen und der Silikonschlauch (Innendurchmesser 1,5 mm) durch die Kanüle gezogen. Die Nadel wird zurückgezogen und von einem zweiten Einstich zwischen den Ohren arbeitet man sich subkutan bis zur ersten Austrittsstelle vor. Dort wird dann der Silikonschlauch weiter durch die Kanüle geschoben bis er zwischen den Ohren zum Vorschein kommt. Die Kanüle kann jetzt entfernt werden und der Schlauch, den man ungefähr 3 - 4 cm herausragen läßt, wird mit normaler Seide kräftig vernäht.

Der Schlauch darf deshalb nicht weiter herausragen und muß angenäht werden, weil die Tiere ihn sonst herausreißen können. Durch die Naht darf die Durchgängigkeit des Schlauches natürlich nicht behindert werden.

Zuletzt wird das in den unteren Bindehautsack reichende Schlauchende auf die richtige Länge abgeschnitten, das heißt, es darf nicht zum medialen Augenwinkel herausragen, es darf aber auch nicht durch irgendwelche Bewegungen so weit zurückgezogen werden können, daß es nicht mehr in den Konjunktivalsack reicht.

Auf Grund der räumlichen Gegebenheiten der Versuchsanordnung und weil für einen Rechtshänder die Operation am rechten Kaninchenauge leichter ist - größere Geschicklichkeit in der Rechten und Richtung der Kanülenstichführung - führte ich die Operation nur am rechten Kaninchenauge aus. An und für sich ist es völlig gleich, an welchem Auge man den Versuch vornimmt.

3.2.3. Desinfektion

Auf eine vollkommene Sterilität aller Instrumente wurde verzichtet. Es ergaben sich bei Verwendung reinen Alkohols zur Desinfektion gute Einheilungserfolge. Nach wenigen Tagen konnte mit den Versuchen begonnen werden. Leukozytenpfropfen, die sich am Schlauchende bildeten, wurden mit einer Pinzette entfernt und nach Durchspülen des Schlauches mit Visantron-Augentropfen war das Tier wieder versuchsbereit.

Die Zeitdauer, bis die Naht abgestoßen wurde, und dadurch der Schlauch herausgerissen werden konnte, betrug bis zu sechs Wochen. Die Tiere konnten aber problemlos noch einmal operiert werden, so daß sie wieder für den Versuch zur Verfügung standen.

3.3. Versuchsanordnung

Über den in den Konjunktivalsack eingepflanzten Schlauch konnte eine gleichmäßige Befeuchtung des Auges mit einer Versuchslösung erreicht werden, ohne daß die Tiere durch irgendwelche Manipulationen besonders gereizt wurden. Die Flüssigkeitsmenge wurde mit Hilfe einer Tropfflasche und eines normalen Infusionsbestecks, wie es in jeder Klinik verwendet wird, so geregelt, daß alle zehn Sekunden ein Tropfen ins Auge gelangte. Die Dauer des Versuches betrug eine Stunde, was sich als günstigste Zeit herausstellte (EICHELSDÖRFER, 12). Bei längerer Dauer trat bereits mit reinem Leitungswasser eine Rötung der Schleimhäute auf Grund einer starken Ionenausschwemmung des Auges durch das physiologisch gesehen relativ ionenarme Leitungswasser auf. Die eingetropfte Flüssigkeitsmenge betrug in einer Stunde ungefähr 20 ml.

Eine gleichmäßige Verteilung der Tropfen war durch den Lidschlag gewährleistet.

Während des Versuchs und bei den der Auswertung dienenden Fotoaufnahmen waren die Kaninchen in einem speziell dafür hergestellten Plastikkasten fixiert, der nur dem Kopf ein wenig Bewegungsfreiheit einräumte.

3. 4. Zahl der Versuche

Bei der Anzahl der mir zur Verfügung stehenden Tiere konnte jede zu testende Flüssigkeit mit fünf bis sechs Hasen untersucht werden. Die anderen waren nicht versuchsbereit, weil der Silikonschlauch nach Abstoßung der Naht von den Kaninchen herausgezogen worden war und sie demzufolge erst wieder operiert werden mußten.

3.5. Auswertung

3.5.1. Fotografie

Um objektive Versuchsergebnisse zu erhalten, wurden die Augen der Kaninchen mit einer Spiegelreflexkamera (Typ Exakta) mit Balgengerät fotografiert, wodurch sich die Augen in natürlicher Größe darstellen ließen. Es wurde ein Kleinbild-Farbdiafilm (CT 18) verwendet. Damit gleichbleibende Lichtverhältnisse erhalten wurden, stand ein Elektronenblitz der Leitzahl 44 (für 17/10 Din Film) zur Verfügung.

Die Kamera und das Blitzgerät waren auf einem in alle Richtungen drehbaren Stativ befestigt.

Aufnahmebedingungen für die besten Bilder:

Blende 8

Belichtungszeit 1/60 sec

Abstand des Blitzes 50 cm

Einfallswinkel ca. 45°

Um die Konjunktiva des Oberlids und des oberen Bindehautsacks bildlich erfassen zu können, wurde mit der linken Hand einfach das Oberlid nach oben gehalten und mit der rechten Hand der Blitz ausgelöst, was ohne weiteres zu bewerkstelligen war. Es wurde möglichst immer derselbe Bildausschnitt fotografiert.

Der obere Teil des Auges wurde deshalb hergenommen, weil gerade hier eine andere Reizung des Auges als durch die eingeträufelte Flüssigkeit nicht zu erwarten war im Gegensatz zum unteren Teil, wo ja der Silikonschlauch eventuell eine mechanische Reizung hervorrufen konnte.

Zunächst wurde ein sogenannter Nullwert bestimmt, der mit normalem Münchner Leitungswasser erhalten wurde. Es konnte kein Unterschied zum normalen unbehandelten Auge festgestellt werden, so daß später nicht jedesmal der Nullwert bestimmt wurde, sondern die Augen jeweils vor und nach dem Versuch fotografiert wurden. Diese Aufnahmen wurden dann miteinander verglichen und nach Farbtiefe, Anzahl und Größe der Kapillargefäße ausgewertet.

3.5.2. Andere Reaktionen

Nicht nur die Rötung ist ein Kardinalsymptom einer Entzündung. Es kommen noch calor, tumor, dolor und functio laesa hinzu. Auf Grund dieser anderen Symptome wurde ebenfalls versucht, eine objektive Einteilung der Entzündungserscheinungen zu geben. BROCK (4) machte mit der Messung der Entzündungstemperatur und der Schwellung beziehungsweise Lidstärke schlechte Erfahrungen, so daß nach Prüfung aller Verfahren zur objektiven Feststellung der Reizerscheinungen am Auge nur die Fotografie blieb.

In Ergänzung dazu verzichtete ich aber zur Reizbeurteilung nicht auf andere Wahrnehmungen, die natürlich von der Sub-

jektivität des Beobachters abhängig sind. Man konnte manchmal deutlich Abwehrbewegungen und Fluchtreaktionen erkennen, die sich vom Zwinkern bis zum dauernden Schluß des Auges, vom Strampeln bis hin zum Urinieren und zur Defäkation erstreckten.

3.5.3. Einteilung der Reizerscheinungen

Die Reizung der Konjunktiven wurde von mir in vier Stadien eingeteilt:

- Stadium 0: normale Durchblutung, keine Reaktion
- Stadium 1: leichte Rötung, unsichere Reaktion
- Stadium 2: deutliche Rötung, Abwehrbewegungen der Tiere (Zwinkern, Lidschluß)
- Stadium 3: sehr starke Rötung, Schwellung, Fluchtreaktionen der Tiere vom Strampeln bis zum Urinieren und zur Defäkation

4. Anwendung der Methode, Literatur und Ergebnisse

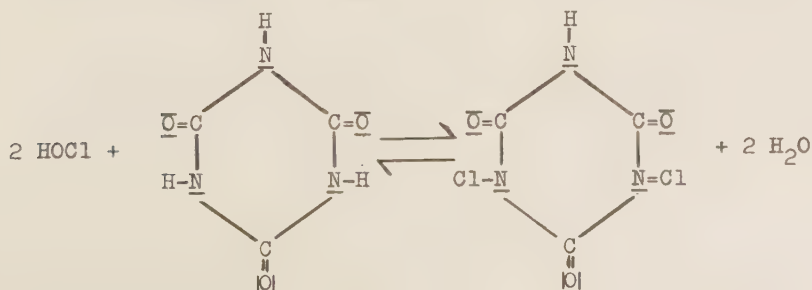
Wie zu Beginn der Arbeit ausgeführt, sollte die Verträglichkeit verschiedener Desinfektionsmittel im Schwimmbeckenwasser auf die Konjunktiva des Kaninchenauges mit Hilfe der eben beschriebenen Methode untersucht werden.

Dabei arbeitete ich mit Frau Dr. Jandik vom Institut für Wasserchemie der Universität München zusammen, die jeweils die zu testenden Lösungen für mich herstellte.

4.1. Cyanursäure

Die bakterizide Wirkung des freien wirksamen Chlors in Freibädern läßt oft durch die lange Verweildauer der Badegäste im Schwimmbecken, durch Wiederholungsbäder, durch die Belastung des Wassers durch Sonnenschutzcreme und -öle und durch die Zersetzung bei Sonneneinstrahlung stark nach. HÄSSELBARTH (16) fordert zur Behebung dieser Mängel eine häufigere Umwälzung des Schwimmbeckenwassers sowie Erhöhung der Chlorkonzentration bei möglichst guter Durchströmung des Beckens. Außerhalb der Bundesrepublik Deutschland werden jedoch insbesondere chlorstabilisierend wirkende Verbindungen, die nicht photochemisch zersetzt werden, verwendet.

Als am besten geeignet stellte sich die Cyanursäure heraus (31, 15). Ihre stabilisierende Wirkung liegt in der Reaktion mit freiem wirksamen Chlor unter Bildung von Chlor-iso-cyanuraten. In Vereinfachung kann ihre stabilisierende Wirkung wie folgt beschrieben werden:



Je nach Konzentrationsverhältnissen der Reaktionspartner können Mono- bis Trichlorverbindungen entstehen. Außerdem werden auf dem Markt direkt Chlor-iso-cyanurate als Desinfektionsmittel für kleinere Schwimmbecken angeboten. Das meist als Dichlorverbindung benutzte Kalium- oder Natriumsalz ist nach den Untersuchungen von HODGE, PANNER, DOWNS und MAYNARD (18) für den Menschen nicht toxisch.

Im Wasser gelöste Dichlorverbindungen sind praktisch stabil; nur jeweils ein kleiner Teil des wirksamen Chlors liegt als freies wirksames Chlor in Form von unterchloriger Säure beziehungsweise Hypochloritionen vor. Bei der Bestimmung mittels der N, N-Diethyl-p-phenylendiamin (DPP) - Methode nach PALIN (25) wird jedoch das gesamte Chlor als "freies" erfaßt. Seine tatsächliche Konzentration ist jedoch nach GARDINER (15), der sich eingehend mit der Hydrolyse von Chlor-iso-cyanuraten sowie mit der spektalanalytischen Bestimmung der Hydrolysenprodukte befaßte, nur sehr gering. Bei einer Konzentration des Gesamtchlors von zum Beispiel 1 mg/l Cl_2 beträgt die Konzentration des freien wirksamen Chlors nur 1 μg /l Cl_2 . Bei den pH-Werten eines Schwimmbeckenwassers zwischen 7 und 8 liegt das Chlor überwiegend in gebundener Form, hauptsächlich als Dichlor-iso-cyanurat-Ion vor.

Wie am Beispiel des Monochloramins oder des Chlorharnstoffes gezeigt werden konnte, handelt es sich bei Chlor-Stickstoffverbindungen oft um Substanzen, die gegenüber freiem wirksamen Chlor ungleich reizintensiver sind (3). Deshalb war es auch von Interesse, die Reizintensität des Dichlor-iso-cyanurates experimentell zu untersuchen.

4.1.1. Herstellung der Versuchslösungen

Um bei den Untersuchungen eindeutige Voraussetzungen zu schaffen, wurden Testlösungen mit definierten Mengen an Dichlor-iso-cyanurat, sowie zum Vergleich von freiem Chlor und von Monochloramin verwendet. Für die Bestimmung des Nullwertes und zum Ansetzen der Testlösungen wurde Münchner Leitungswasser benutzt, das mit 17 Deutschen Härtegraden eine mittlere Mineralisation aufweist und praktisch völlig frei von organischen Substanzen ist.

Die Herstellung der Testlösungen mit verschiedenen Gehalten an in Dichlorcyanurat gebundenem Chlor sowie an freiem wirksamen Chlor erfolgte durch entsprechende Verdünnung der konzentrierten Stammlösungen mit ausgezeihetem Münchner Leitungswasser. Da frisches Leitungswasser stets eine mehr oder weniger große Chlormenge verbraucht (Chlorzehrung), wurde das Wasser mit geringen Chlormengen vorbehandelt, die nach 16-stündigem Stehen durch UV-Bestrahlung beseitigt wurden. Alle Testlösungen waren auf den pH-Wert des Münchner Leitungswassers von ungefähr 7,5 eingestellt.

Als stark reizende Chlor-Stickstoffsubstanz wurde zum Vergleich Monochloramin gewählt (12). Die Testlösungen mit Monochloramin wurden durch langsame Zugaben von verdünntem Chlorwasser zu einer Ammoniumchloridlösung im molaren Verhältnis Chlor zu Ammoniak von 1 zu 1,25 hergestellt. Die pH-Werte der Lösungen waren zuvor auf pH 7,5 eingestellt. (Genaue Herstellung der Versuchslösungen im Anhang.)

4.1.2. Durchführung des Versuchs

Der Versuch wurde mit aufsteigenden Konzentrationen an Dichlorcyanurat bis zu einer objektiv feststellbaren Rei-

zung der Schleimhäute durchgeführt. Wir begannen bei einer Konzentration von 10 mg/l, die dann über 14 mg/l und 18 mg/l auf 26 mg/l Dichlorcyanurat gesteigert wurde.

Zum Vergleich wurde in Anlehnung an EICHELSDÖRFER (12) auch die Reizintensität von freiem Chlor bei 20 mg/l Cl_2 und 30 mg/l Cl_2 sowie bei 6,4 mg/l Monochloraminen geprüft.

Jede Konzentrationsstufe von jeder Testlösung wurde jeweils an mindestens fünf verschiedenen Versuchstieren untersucht.

4.1.3. Auswertung

Die Untersuchungsergebnisse, die in Tabelle 1 zusammengestellt sind, waren im Hinblick auf die bei Tierversuchen zu erwartende Streubreite in ihrer Reproduzierbarkeit überraschend. So konnte bei freiem wirksamen Chlor auch in dieser Versuchsreihe (vgl. EICHELSDÖRFER, 12) eine deutliche Reaktion erst bei 20 mg/l Cl_2 beobachtet werden, die jedoch bei einer Steigerung auf 30 mg/l Cl_2 nicht mehr wesentlich zunahm.

Es konnte festgestellt werden, daß das in Dichlorcyanurat gebundene Chlor praktisch die gleiche Reizstärke wie freies Chlor aufwies. Hier wurde die Reizschwelle erst bei 18 mg/l Cl_2 erreicht. Der Reizschwellenbereich ist beim Dichlorcyanurat bedeutend breiter als zum Beispiel beim Monochloramin.

Durch die Versuchsreihen mit abgestuften Konzentrationen an wirksamem Chlor konnte nachgewiesen werden, daß die Reizintensität des in Dichlorcyanurat gebundenen Chlors der des freien wirksamen Chlors entspricht.

	freies Chlor in mg/l Cl_2	Monochlor- amin in mg/l Cl_2	Dichlor- cyanurat in mg/l Cl_2
Stadium 0: keine Reaktion	0 bis 8	0 bis 2	0 bis 10
Stadium 1: unsichere Reaktion	16	3	14
Stadium 2: deutliche Rötung	20 bis 30	4	18 bis 26
Stadium 3: sehr starke Rötung		6,4	

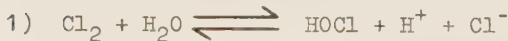
Tabelle 1: Vergleichende Reizwirkung von Chlor-, Monochloramin- und Dichlorcyanuratlösungen auf die Augenbindehaut des Kaninchens

4.2. Unterschiedliche pH-Werte

Darüber hinaus sollte auch überprüft werden, wie sich eine pH-Wert-Verschiebung in gechlortem Schwimmbeckenwasser in Anwesenheit von freiem wirksamen Chlor auf die Augenreizung auswirkt.

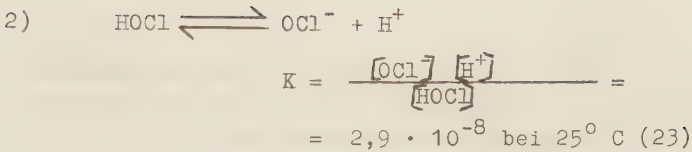
MOOD (22), der mit Hilfe einer Schwimmermannschaft die Einwirkung von freiem Chlor auf die Augenbindehaut untersuchte, hat sich dabei lediglich auf zwei pH-Werte (pH 7 und pH 8) bei zwei verschiedenen Chlorkonzentrationen (0,05 und 0,5 mg/l Cl_2) beschränkt. Ausgewertet wurde eine Reihe subjektiver Beschwerden und objektiver Veränderungsmerkmale an den Augen. Mit erhöhtem Chlorgehalt nahmen insbesondere bei pH 7 zwar die subjektiv empfundenen Beschwerden der Schwimmer deutlich zu, ein Zusammenhang zwischen Rötung der Bindehaut und dem Chlorgehalt beziehungsweise dem pH-Wert konnte jedoch nicht festgestellt werden.

Bei den pH-Grenzwerten eines Schwimmbeckenwassers von 6,5 und 8,3 sowie bei den üblichen Chlorkonzentrationen von wenigen Zehntel Milligramm bis wenigen Milligramm pro Liter (29) liegt das Gleichgewicht der



$$K = \frac{[\text{HOCl}] [\text{H}^+] [\text{Cl}^-]}{[\text{Cl}_2]} =$$

$$= 3,9 \cdot 10^{-4} \text{ bei } 25^\circ \text{ C } (8)$$



Reaktionsgleichung 1 weitgehend auf der rechten Seite; die Konzentration des nicht hydrolysierten Chlors liegt praktisch im Spurenbereich.

Beim pH-Wert 6,5 ist das Chlor überwiegend in Form von unterchloriger Säure vorhanden; beim pH-Wert 8,3 liegt das im Wasser gelöste Chlor hauptsächlich in Form von Hypochloritionen vor,

4.2.1. Herstellung der Versuchslösungen

Die Testlösungen, die auf die pH-Grenzwerte eines Schwimmbeckenwassers von 6,5 und 8,3 eingestellt waren (FLICK, 13) und mit 25 mg/l freiem Chlor konstant bereits während der Versuche im Bereich einer deutlichen Reaktion gehalten wurden, waren durch entsprechende Verdünnung einer Chlorkwasser - Stammlösung (siehe Anhang) mit 0,066 molaren Phosphatpufferlösungen hergestellt worden (BREZINA, 3).

4.2.2. Durchführung des Versuchs

Zunächst wurde bei pH 6,5 und 8,3 eine Phosphatpufferlösung untersucht, um festzustellen, ob der Phosphatpuffer alleine schon eine Reaktion auslösen würde. Daraufhin erfolgte der eigentliche Versuch mit 25 mg/l freiem Chlor bei pH 6,5 und 8,3.

Jede Lösung wurde wiederum an mindestens fünf Hasen erprobt.

4.2.3. Auswertung

Die Phosphatpufferlösungen bei pH 6,5 und 8,3 erbrachten keine Reaktion, so daß die mit 25 mg/l freiem Chlor zu erwartende Reizung nicht beeinflußt wurde.

Darüberhinaus konnte bei unseren Versuchsbedingungen jedoch sowohl bei pH 6,5 als auch bei pH 8,3 keine verstärkte Reizwirkung beobachtet werden.

4.3. Brom

Neben den auf Chlor basierenden Entkeimungsverfahren werden vor allem in Frankreich und den USA auch die Halogene Brom und Jod zur Schwimmbeckenwasserdesinfektion herangezogen. In der Bundesrepublik Deutschland ist die Bromung beziehungsweise Jodung von Beckenwässern nach den "Richtlinien" (29) nicht zugelassen. Sie wird jedoch überall dort durchgeführt, wo Wasser mit natürlichem Brom- und Jodgehalt wie Heil- und Mineralwässer sowie Meerwasser zu Schwimmbeckenwasser aufbereitet werden (QUENTIN, 28; EICHELSDÖRFER, 10).

So ist bei jodhaltigen Heilwässern unabhängig vom Gesamtgehalt an gelösten Mineralstoffen mit mindestens 1 mg Jodid pro kg Wasser zu rechnen (10).

Hohe Bromkonzentrationen sind besonders im Meerwasser zu finden. Das Nordseewasser enthält zum Beispiel im Mittel 50 mg/l Brom überwiegend in Form von Bromid.

Die Verwendung und Aufbereitung von Heilwässern oder Meerwasser zur Füllung von Bewegungsbädern beziehungsweise von Schwimmbecken steht im allgemeinen im Gegensatz zu den sonstigen Maßnahmen der Heilbädertechnik, die darauf abzielen, das Heilwasser möglichst unverändert zum Anwendungsort abzuleiten. Demgegenüber hat die Aufbereitung von Heil- und Mineralwässern zu Füllwasser für Schwimmbecken eine ganz andere Zielsetzung, nämlich die Zusammensetzung des Wassers so zu verändern, daß es zu keinen Störungen in der Anlage kommt.

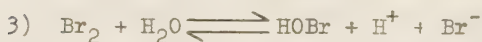
Darüber hinaus muß das Schwimmbeckenwasser selbst laufend aufbereitet werden zur Erfüllung der für Gemeinschaftsbäder unabdingbaren Forderung, eine hygienisch einwandfreie Beschaffenheit des Badewassers zu erreichen, um ein Infektionsrisiko für jeden Badenden auszuschließen.

Hierher gehören die bekannten Maßnahmen zur Eliminierung von Belastungsstoffen mittels Oxidation, Flockung und Filtration und die Abtötung von Mikroorganismen durch starke Oxidationsmittel (EICHELSDÖRFER, 11).

Bei brom- beziehungsweise jodhaltigen Wässern wird durch die Oxidationsmittel wie Chlor, chlorabspaltende Verbindungen oder Ozon das Bromid beziehungsweise Jodid zu elementarem Brom und Jod aufoxidiert. Diese Stoffe sind balneotherapeutisch nicht mehr von Interesse (10).

Da sie aber doch in erheblichen Mengen durch die oxidative Behandlung entsprechender Wässer entstehen können, sollte ihre Schleimhautverträglichkeit im Tierversuch experimentell untersucht werden.

Ähnlich wie beim Chlor liegt das Brom im Wasser praktisch



$$K = \frac{[\text{HOBr}] [\text{H}^+] [\text{Br}^-]}{[\text{Br}_2]} =$$

$$= 5,8 \cdot 10^{-9} \text{ bei } 25^\circ \text{ C (19)}$$



$$K = \frac{[\text{OBr}^-] [\text{H}^+]}{[\text{HOBr}]} =$$

$$= 2,9 \cdot 10^{-9} \text{ bei } 25^\circ \text{ C (19)}$$

in Form von unterbromiger Säure beziehungsweise Hypobromit- und Bromidionen vor. Nach GALAL, MORRIS und anderen Autoren (14, 17, 21) reagiert Brom mit Ammoniak unter Bildung von Bromaminen. Die Beständigkeit dieser Verbindungen

im Wasser ist sehr gering und von der Höhe des Ammoniaküberschusses abhängig. Freies Brom und Bromamine können nur momentan nebeneinander existieren.

Schon bei geringem Bromüberschuß erfolgt eine schnelle Zersetzung unter Bildung von elementarem Stickstoff (21), so daß mit Akkumulation dieser Verbindungen im Schwimmbeckenwasser nicht zu rechnen ist.

4.3.1. Herstellung der Versuchslösungen

Es wurden Testlösungen mit definierten Mengen an Brom durch entsprechende Verdünnung einer konzentrierten Stammlösung mit ausgezehrtem Münchner Leitungswasser hergestellt. Die Lösungen waren auf den pH-Wert des Münchner Leitungswassers von ungefähr 7,5 eingestellt (siehe Anhang).

4.3.2. Durchführung des Versuchs

Der Versuch wurde mit aufsteigenden Konzentrationen von Brom beginnend bei 5 mg/l Br_2 und endigend bei 160 mg/l Br_2 in insgesamt 13 verschiedenen Konzentrationen durchgeführt. Jede Konzentrationsstufe wurde an mindestens fünf verschiedenen Kaninchen untersucht.

4.3.3. Auswertung

Bei den niederen Konzentrationen, mit denen begonnen wurde, konnten keinerlei Reizerscheinungen beobachtet werden. Erst bei über 100 mg/l Br_2 , genauer bei 110 mg/l Br_2 , ließ sich eine unsichere Reaktion erkennen, die sich bei 130 mg/l Br_2 mit deutlicher Rötung und Abwehrbewegungen der Tiere manifestierte. Bei einer nochmaligen Steigerung der Konzentration wurde sogar Stadium 3 in meiner Einteilung der Reizerscheinungen erreicht (siehe Tabelle 2).

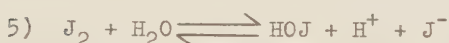
mg/l Br ₂	5	10	20	30	35	49	60	70	80	94	110	130	160
Stadium 3													
Stadium 2													
Stadium 1													
Stadium 0													

Tabelle 2: Reizwirkung von verschiedenen Bromkonzentrationen auf die Augenbindehaut des Kaninchens

4.4. Jod

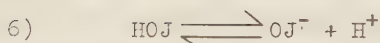
Für Jod gilt hinsichtlich des chemischen Verhaltens dasselbe wie für Brom.

Jod hydrolysiert in wässrigen Lösungen entsprechend den beiden anderen Halogenen gemäß der Gleichung 5).



$$K = \frac{[\text{HOJ}] [\text{H}^+] [\text{J}^-]}{[\text{J}_2]} =$$

$$= 3 \cdot 10^{-13} \text{ bei } 25^\circ \text{ C (2)}$$



$$K = \frac{[\text{OJ}^-] [\text{H}^+]}{[\text{HOJ}]} =$$

$$= 4,5 \cdot 10^{-13} \text{ bei } 25^\circ \text{ C (2)}$$

Die so gebildete unterjodige Säure dissoziiert nach der

pH-Wert	Gehalt in %		
	J_2	HOJ	JO^-
5	99	1	0
6	90	10	0
7	52	48	0
8	12	88	(0,005)

Tabelle 3: Wirkung des pH-Wertes auf die Hydrolyse und Dissoziation von Jod; berechnet für 0,5 mg/l des gesamten titrierbaren (wirksamen) Jods (7).

Gleichung 6). Der Wert der Dissoziationskonstanten für die unterjodige Säure läßt erkennen, daß das wirksame Jod bei für Schwimmbeckenwasser üblichen pH-Werten zwischen 7 und 8 praktisch in Form von elementarem Jod und der undissoziierten unterjodigen Säure vorliegt. Die Tabelle 3 zeigt die pH-Abhängigkeit der Hydrolyse und Dissoziation bei einem Gehalt von 0,5 mg/l des gesamten wirksamen Jods.

Im Gegensatz zum Chlor und Brom reagiert das Jod bei den in den Schwimmbeckenwässern auftretenden Konzentrationen nicht mit Ammoniak beziehungsweise Aminostickstoff (24).

4.4.1. Herstellung der Versuchslösungen

Die Testlösungen mit den verschiedenen Gehalten an Jod wurden wiederum durch entsprechende Verdünnung einer konzentrierten Jod-Stammlösung mit ausgezehrtem Münchner Leitungswasser hergestellt, wobei der pH-Wert des Münchner Leitungswassers von 7,5 eingestellt wurde.

4.4.2. Durchführung des Versuchs

Es wurden nur zwei verschiedene Konzentrationen von Jod untersucht, nämlich 100 mg/l J_2 und 192 mg/l J_2 . Eine wesentlich konzentriertere Lösung konnte wegen der relativ geringen Löslichkeit von elementarem Jod nicht hergestellt werden.

Wie schon zuvor wurden auch diese Untersuchungen an jeweils fünf bis sechs verschiedenen Tieren vorgenommen.

4.4.3. Auswertung

Sowohl bei 100 mg/l J_2 als auch bei 192 mg/l J_2 konnte keinerlei Reizwirkung an den Tieren festgestellt werden.

4.5. Vergleich von Chlor, Brom und Jod untereinander

Wie aus den in Tabelle 4 zusammengestellten Untersuchungsergebnissen zu ersehen ist, hatte auch das freie Brom wie das Chlor eine deutlich bestimmbare Reizschwelle. Die Reizwirkung ist jedoch wesentlich schwächer als die des freien Chlors.

Beim Jod konnte fast bis 200 mg/l J_2 keine Reizwirkung festgestellt werden, so daß das Jod also noch weniger reizintensiv ist.

	freies Chlor in mg/l Cl_2	freies Brom in mg/l Br_2	freies Jod in mg/l J_2
Stadium 0: keine Reaktion	0 bis 8	0 bis 100	0 bis 192
Stadium 1: unsichere Reaktion	16	110	
Stadium 2: deutliche Rötung	20 bis 30	130	
Stadium 3: sehr starke Rötung		160	

Tabelle 4: Vergleichende Reizwirkung von Chlor-, Brom- und Jodlösungen auf die Augenbindehaut des Kaninchens

5. Diskussion

Mit der von ALLGAYER und KORZINEK (1, 20) im Institut für Medizinische Balneologie und Klimatologie entwickelten Methode, bei der Kaninchen ein Silikonschlauch in den unteren Bindehautsack operativ eingesetzt wird, war mir eine sehr zuverlässige Methode gegeben, um die Reizwirkung von verschiedenen Desinfektionsmitteln im Schwimmbckenwasser zu untersuchen. Bei der mir zu Verfügung stehenden Zahl von neun Hasen, von denen jeweils fünf bis sechs einsatzbereit waren, ist eine ausreichende statistische Absicherung meiner Ergebnisse gewährleistet.

Besonders problematisch war nur die Betäubung der Tiere, die sehr unterschiedlich reagierten. Die großen Stallhasen hatten den Vorteil, daß sie sich leichter narkotisieren und operieren ließen. Man mußte dafür den Nachteil der schwierigeren Haltung in Kauf nehmen. Bei den Zwerghasen war es gerade umgekehrt.

Von meinen Erfahrungen ausgehend würde ich mich trotz der schwierigeren Operation für die kleineren Kaninchen als Versuchstiere entscheiden, da ihre Konjunktiven sich auch besser fotografisch darstellen ließen.

Die Fragestellung der Arbeit, in welchem Verhältnis die Reizintensität des Chlors zu anderen Desinfektionsmitteln wie Brom, Jod und Dichlorcyanurat liegt und ob der unterschiedliche pH-Wert eines mit Chlor desinfizierten Schwimmbckenwassers einen Einfluß auf die Reizerscheinungen auf die Konjunktiva des Kaninchenauges hat, konnte ausreichend gelöst werden.

Die Bedeutung der vorliegenden Untersuchungsergebnisse liegt insbesondere darin, daß die aus vielen einzelnen Beobachtungen abgeleitete Vermutung einer wesentlich ge-

ringeren Reizwirkung des Broms und des Jods im Vergleich zu Chlor nunmehr durch Versuchsdaten eindeutig belegt ist.

Die Versuchsergebnisse sind zwar nicht direkt auf das menschliche Auge übertragbar, was die unterschiedlichen Konzentrationen in Schwimmbeckenwässern beziehungsweise zu Schwimmbeckenwasser aufbereiteten Heil- und Mineralwässer anbelangt. Es ist aber anzunehmen, daß die Unterschiede nicht prinzipieller, sondern nur gradueller Natur sind.

Für die Badewasseraufbereitung ergeben sich zunächst keine neuen Konsequenzen, was die Anwendung von Brom und Jod beziehungsweise Chlorcyanuraten zur Schwimmbeckenwasserreinigung und Desinfektion betrifft. Die Untersuchungen haben sich lediglich mit der Reizintensität dieser Verbindungen befaßt. So wurde zum Beispiel zwar ein experimentell fundierter Nachweis einer vergleichbaren Reizwirkung von freiem wirksamen Chlor und dem in Dichlorcyanurat gebundenen erbracht, die keimtötende Wirksamkeit sowie die oxidierenden Eigenschaften lassen sich durch diese Versuche nicht abschätzen.

Dies gilt auch für das Brom und Jod. Bei der Anwendung von Chlorcyanuraten zum Schwimmbeckenwasser ist auch noch eine mögliche Störung der Aufbereitungsvorgänge durch Akkumulieren der nach Hydrolyse freiwerdenden Cyanursäure, wenn die entstandene unterchlorige Säure beziehungsweise Hypochlorit durch Reaktionen mit verschiedenen Verschmutzungsstoffen verbraucht wird, zu beachten.

6. Zusammenfassung

1. Das bisher bewährteste Mittel zur Desinfektion von Schwimmbeckenwässern ist das Chlor. Es hat gewisse Nachteile, so daß andere Desinfektionsmittel zu erproben sind, die nach Möglichkeit bakterizid genauso wirksam und für den Badenden ebenso oder noch besser verträglich sind.
2. In meiner Arbeit untersuchte ich das Verhältnis der Reizintensität von Desinfektionsmitteln wie Brom, Jod und Dichlorcyanurat zur Reizintensität von Chlor sowie den Einfluß verschiedener pH-Werte eines mit Chlor desinfizierten Schwimmbeckenwassers auf die Reizerscheinungen der Konjunktiva des Kaninchenauges.
3. Zur Durchführung der Untersuchungen verwendete ich die von ALLGAYER und KORZINEK (1, 20) entwickelte Methode, bei der Kaninchen operativ ein Silikonschlauch in den unteren Bindsack eingesetzt wird.
4. Die Versuchsreihen wurden mit aufsteigenden Konzentrationen bis zu einem positiven Ergebnis im Sinne einer objektiv feststellbaren Reizung der Schleimhäute durchgeführt. Jede Konzentrationsstufe von jeder Testlösung wurde jeweils an fünf bis sechs verschiedenen Versuchstieren untersucht.
5. Die Auswertung der Reizerscheinungen erfolgte mit Hilfe von Farbfotografien und anderen subjektiven Empfindungen. Die Aufnahmen wurden mit einer Kleinbildkamera vom oberen Bindehautsack gemacht.
6. Die Herstellung der Testlösungen mit verschiedenen Gehalten an freiem wirksamen Chlor, Brom und Jod

sowie an in Dichlorcyanurat gebundenem Chlor erfolgte durch entsprechende Verdünnung der konzentrierten Stammlösungen mit Münchner Leitungswasser. Alle Testlösungen wurden auf den pH-Wert des Münchner Leitungswassers von ungefähr 7,5 eingestellt.

7. Durch die Versuchsreihen mit abgestuften Konzentrationen an wirksamem Chlor konnte nachgewiesen werden, daß die Reizintensität des in Dichlorcyanurat gebundenen Chlors derjenigen des freien wirksamen Chlors entspricht.
8. Die unterschiedlichen pH-Werte eines Schwimmbäckenwassers von 6,5 und 8,3 haben keinen Einfluß auf die Reizstärke am Kaninchenauge.
9. Das freie Brom hat wie das freie Chlor eine deutlich bestimmbare Reizschwelle. Die Reizwirkung jedoch ist wesentlich schwächer als die des freien Chlors.
10. Jod ist noch weniger reizintensiv als Chlor. Es konnte bis fast 200 mg/l J_2 keine Reizwirkung festgestellt werden. Eine konzentriertere Lösung konnte wegen der relativ geringen Löslichkeit von elementarem Jod nicht hergestellt werden.
11. Die Versuchsergebnisse sind nicht direkt auf das menschliche Auge übertragbar. Es ist aber anzunehmen, daß die Unterschiede nicht prinzipieller, sondern gradueller Natur sind.

7. Literaturverzeichnis

1. ALLGAYER, B.: - Erprobung von Methoden zur Bewertung der Verträglichkeit von Flüssigkeiten an der Konjunktiva des Kaninchenauges.
Med. Dissertation, Universität München (1976)
2. BLACK, A. P.: - Swimming Pool Disinfection with Iodine.
Water and Sewage Works 108, S. 286 - 289 (1961)
3. BREZINA, M. und ZUMAN, P.: - Die Polarographie in der Medizin, Biochemie und Pharmazie (S. 654).
Akademische Verlagsgesellschaft Geest und Portig KG, Leipzig (1956)
4. BROCK, N., KOTTMEIER, J., LORENZ, D. und VEIGEL, H.: - Zur Frage der antiphlogistischen Wirkung von Azulenen im Tierversuch.
Archiv für exp. Pathologie und Pharmakologie 233.bd.5.Heft, S. 450 - 464 (1954)
5. CARLSON, S. und HÄSSELBARTH, U.: - Das Verhalten von Chlor und oxidierend wirkenden Chlorsubstitutionsverbindungen bei der Desinfektion von Wasser.
Vom Wasser 35, S. 266 - 283 (1968)
6. CARLSON, S und HÄSSELBARTH, U.: - Die Erfassung der desinfizierenden Wirkung gechlorter Schwimmbeckenwässer durch Bestimmung des Redoxpotentials.
Arch. Hyg. 152, S. 306 - 320 (1968)

7. CHANG, S. L.: - The Use of Active Iodine as a Water Disinfectant.
J. Amer. Pharmaceutial Assoc. 47,
S. 417 - 423 (1958)
8. CONNICK, R. E. and CHIA, Y-T.: - The Hydrolysis of Chlorine and its Variation with Temperature.
J. Amer. Water Works. Assoc. 81,
S. 1280 - 1285 (1959)
9. DRAIZE, J.H. and WOODARD, G.: - Methods for the study of irritation and toxicity of substances applied topically to the skin and mucous membranes.
I. of Pharmacology and Exp. Therapeutics 82, S. 377 - 390 (1944)
10. EICHELSDÖRFER, D.: - Die Verwendung von Heil- und Mineralwässern in Schwimm- und Bewegungsbecken.
Heilbad und Kurort 26, S. 142 - 146 (1974)
11. EICHELSDÖRFER, D.: - Kriterien zur Untersuchung und Beurteilung von Schwimmbeckenwasser.
Hydrochemische und hydrogeologische Mitteilungen 1, S. 231 - 246 (1974)
12. EICHELSDÖRFER, D., SLOVAK, J., DIRNAGL, K. und SCHMID, K.: - Zur Reizwirkung (Konjunktivitis) von Chlor und Chloraminen im Schwimmbeckenwasser.
Vom Wasser 45, S. 17 - 28 (1975)
13. FLICK, G.: - Die Bedeutung des pH-Wertes in der Schwimmbeckenwasseraufbereitung.
Arch. Badew. 26, S. 203 - 205 (1973)

14. GALAL-GORCHEV, H.
and MORRIS, J. C.: - Formation and Stability of Bromamide, Bromimide and Nitrogen Tri-bromide in Aqueous Solution.
Inorganic Chemistry 4, S. 899 - 902 (1965)
15. GARDINER, J.: - Chloroisocyanurates in the Treatment of Swimming Pool Water.
Water Research 7, S. 823 - 833 (1973)
16. HÄSSELBARTH, U.: - Wasserhygiene in Schwimmbädern.
Gesundheits-Ingenieur 91, S. 77 - 83 (1970)
17. HESS, W.: - Brom als Desinfektionsmittel für Badewasser.
Arch. Badew. 25, S. 562 - 566 (1972)
18. HODGE, H. C.,
PANNER, B. J.,
DOWNS, W.L. and
MAYNARD, E. A.: - Toxicity of Sodium Cyanurate.
Toxicol. Pharmacol. 7, S. 667 - 670 (1965)
19. JOHANNESSON, J. K.: - The Bromination of Swimming-Pools.
Amer. J. Publ. Health 50, S. 1731 - 1736 (1960)
20. KORZINEK, P.: - Entwicklung einer Methode zur Prüfung der Schleimhautverträglichkeit von Mineralwässern durch per-tubierte Einwirkung auf die Kon-junktiva des Kaninchens.
Med. Dissertation, Universität München (1975)

21. MEINS, W.: - Neuere Wege zur Langzeitdesinfektion im Badewasser.
Arch. Badew. 25, S. 547 - 551
(1972)
22. MOOD, E. W.,
CLARK, C. C. and
GELPERIN, A.: - The Effect of Available Residual
Chlorine and pH upon the Eyes of
Swimmers.
Amer. J. Hyg. 54, S. 144 - 149
(1951)
23. MORRIS, J. C.: - The Acid Ionisation Constant of
HOCl from 5 to 35°.
J. Phys. Chem. 70, S. 3798 - 3804
(1966)
24. MORRIS, J. C.: - Chlorination and Disinfection-State
of the Art.
J. Amer. Water Works Assoc. 63,
S. 769 - 774 (1971)
25. PALIN, A. T.: - Determination of Free Chlorine
and Combined Chlorine in Water by
the Use of Diethyl-p-Phenylene Di-
amine.
J. Amer. Water Works Assoc. 49,
S. 873 - 879 (1957)
26. PALIN, A. T.: - Methoden zur Bestimmung des in
Wasser vorhandenen freien und ge-
bundenen wirksamen Chlors, Chlor-
dioxids und Chlorits, Broms, Jods
und Ozons unter Verwendung von
Diaethyl-p-phenylendiamin (DPD).
Arch. Badew. 25, S. 543 - 547 (1972)

27. PALIN, A. T.: - A Study of the Chloroderivates of Ammonia and Related Compounds, with Special Reference to their Formation in the Chlorination of Natural and Polluted Waters. Water and Water Engeneering 54, S. 151 - 159, 189 - 200, 248 - 256 (1950)
28. QUENTIN, K.-E.: - Möglichkeiten der Wasseraufbereitung für Mineral- und Bewegungsbäder. Heilbad und Kurort 21, S. 1 - 16 (1969)
29. Richtlinien zur Wasseraufbereitung für Schwimmbeckenwasser. Arch. Badew. 25, S. 521 - 535 (1972)
30. Standard Methods for the Examination of Water and Waste Water, 13th Edition, American Public Health Association, Washington (1971)
31. WHITE, G. C.: - Handbook of Chlorination. 1. Aufl. Van Nostrand Reinhold Company, New York (1972)

8. Anhang A Bildteil

Bei den folgenden Bildbeispielen ist zum besseren Vergleich immer das Kaninchenauge vor und nach dem Versuch dargestellt.

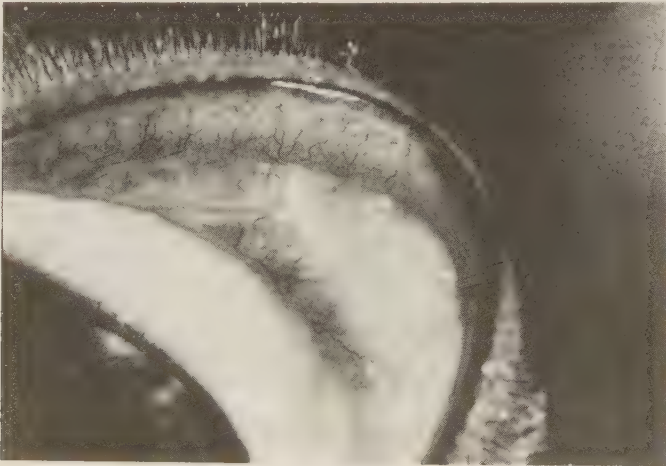


Bild 1: Rechtes Kaninchenauge vor dem Versuch mit 18 mg/l Natriumdichlorcyanurat. Normale Durchblutung, kei-

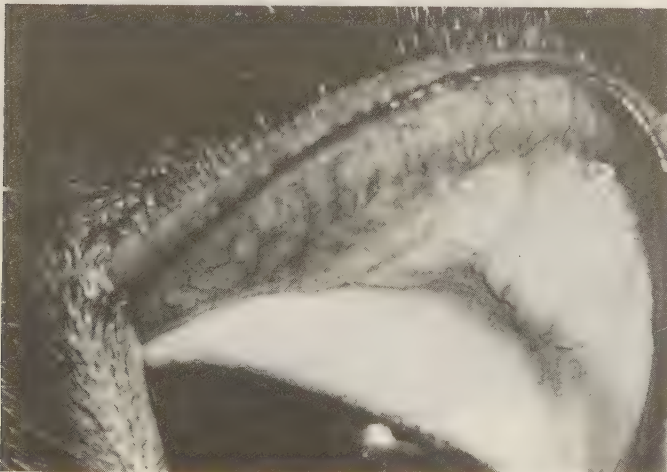


Bild 2: Dasselbe Auge nach dem Versuch mit 18 mg/l Natriumdichlorcyanurat. Deutliche Rötung, Stadium 2.

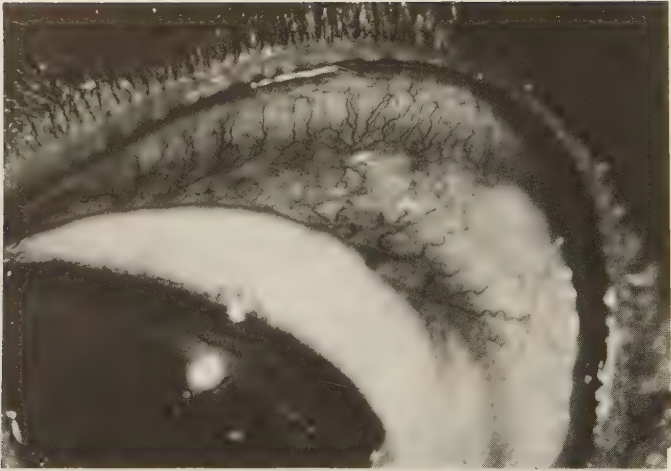


Bild 3: Rechtes Kaninchenauge vor dem Versuch mit 6,4 mg/l Monochloramin. Stadium 0.

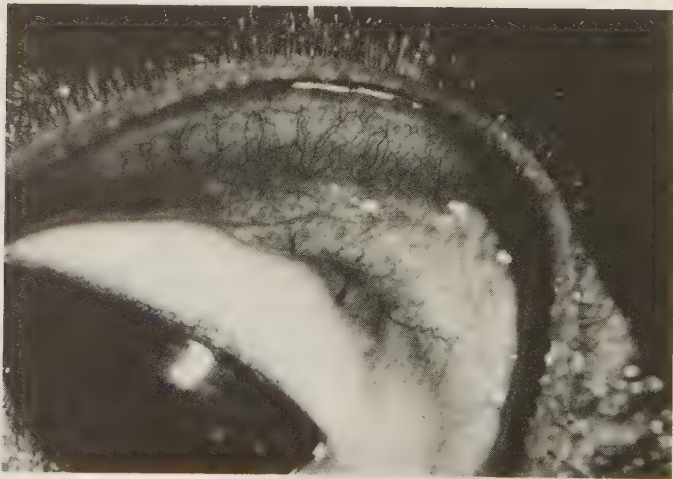


Bild 4: Dasselbe Auge nach dem Versuch mit 6,4 mg/l Monochloramin. Stadium 3.

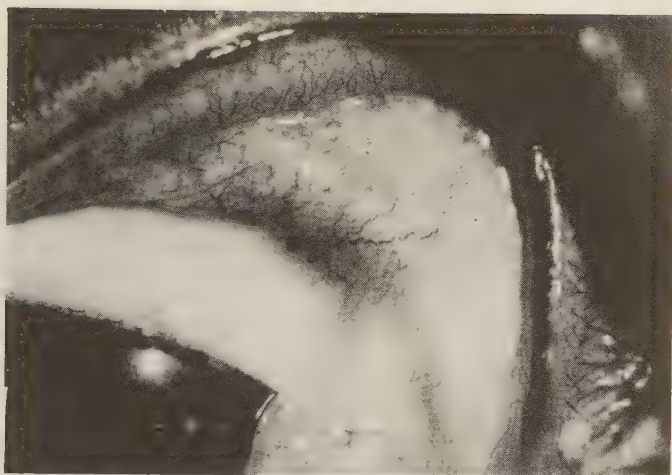


Bild 5: Rechtes Kaninchenauge vor dem Versuch mit 160 mg/l Brom. Stadium 0.

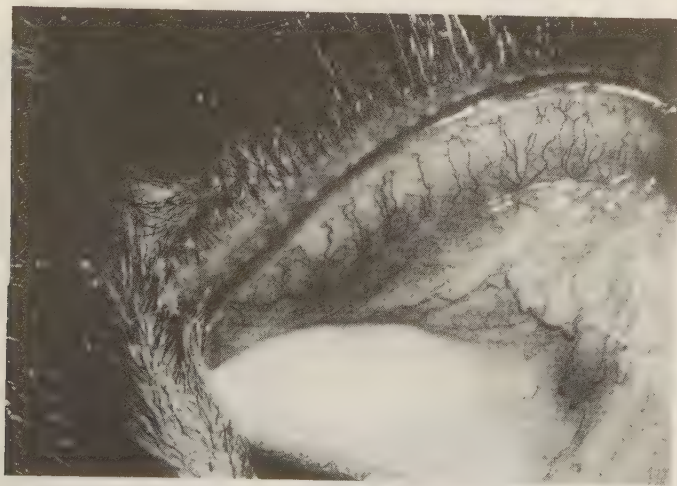


Bild 6: Dasselbe Kaninchenauge nach dem Versuch mit 160 mg/l Brom. Stadium 3.



Bild 7: Rechtes Kaninchenauge vor dem Versuch mit 192 mg/l Jod. Stadium 0.

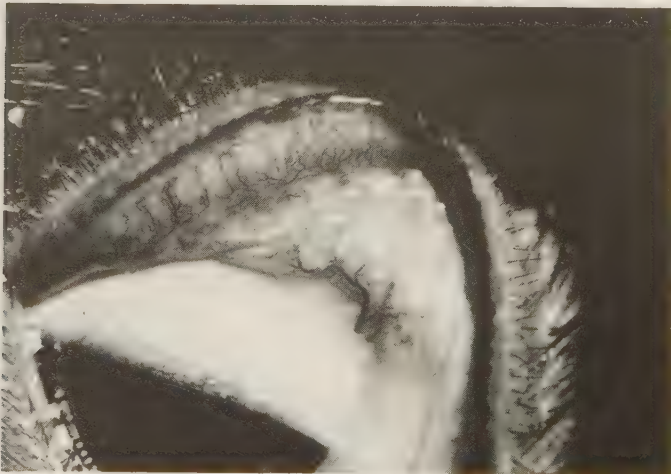


Bild 8: Dassel be Auge nach dem Versuch mit 192 mg/l Jod. Stadium 0.

9. Anhang B Analytische Methoden

Bei der Vorbereitung der Chlor-, Brom- und Jod- Stammlösungen beziehungsweise bei der Vorbereitung der konzentrierteren Brom- und Jod-Versuchslösungen wurde die wenig aufwendige und ausreichend genaue jodometrische Methode benutzt (30). Für die Bestimmung von freiem und gebundenem wirksamen Chlor sowie für die Bestimmung von freiem Brom wurde die maßanalytische Bestimmungsmethode mit N, N-Diaethyl-p-phenylendiamin (DPD) nach PALIN (26) ausgewählt.

J o d o m e t r i s c h e B e s t i m m u n g v o n
f r e i e m w i r k s a m e n C h l o r u n d
B r o m

Das Chlor beziehungsweise das Brom setzt aus Kaliumjodid Jod frei. Das freigesetzte Jod wird mit Natriumthiosulfat unter Verwendung von Stärkelösung als Indikator titriert:



Durchführung: Die benutzte 0,1 n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung wurde mit $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ standardisiert. Die Chlorwasser- und Bromwasserproben (5 ml der Stammlösung) kamen in einen Titrierkolben mit vorbereiteter verdünnter Essigsäure (zur Reduzierung des pH-Wertes auf pH 3 bis 4) mit zuvor gelöster überschüssiger KJ-Menge. Die Titration mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung erfolgte dann bis zu einem hellgelben Farbton und nach Zugabe von 5 ml 1%iger Stärkelösung bis zur Entfärbung der Lösung. Die Jodbestimmung wurde ohne Zugabe von

KJ durchgeführt. Bei geringeren Jodkonzentrationen wurde zur Titration 0,01 n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung verwendet.

Auswertung: 1 ml 0,1 n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ entspr. 3,545 mg Chlor

1 ml 0,1 n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ entspr. 7,991 mg Brom

1 ml 0,1 n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ entspr. 12,690 mg Jod

M a s s a n a l y t i s c h e B e s t i m m u n g d e s
G e h a l t s a n f r e i e m u n d g e b u n d e -
n e m C h l o r u n d B r o m n a c h d e r
D P D - M e t h o d e

Bestimmung von freiem wirksamen Chlor und Brom:

Bei Abwesenheit von Jodid-Ionen reagiert freies wirksames Chlor (Cl_2 , HOCl^- und OCl^-) in wässriger Lösung mit Diaethyl-p-phenylendiamin (DPD) unter Bildung eines roten Oxidationsproduktes, welches mit Ammoniumeisen(II)sulfat-Lösung bis zur Entfärbung zurücktitriert werden kann. Gleichzeitig vorhandene oxidierend wirkende Chlorsubstitutionsverbindungen (mit Ausnahme von Chlorcyanuraten) beteiligen sich nicht an der Reaktion. Der Farbstoff kann auch durch Reaktion mit Brom (Br_2 , HOBr und OBr^-) entstehen.

Reagenslösung:

Man löse 1,5 g Diaethyl-p-phenylendiaminsulfat p.a. in doppelt destilliertem Wasser, zu welchem 8 ml verdünnter H_2SO_4 (konzentrierte H_2SO_4 : Wasser = 1 : 3) und 25 ml 0,8 %iger Aethylendiaminotetraessigsäure Dinatriumsalt (EDTA)-Lösung hinzugefügt werden. Die Lösung wird mit doppelt destilliertem Wasser auf 1 l aufgefüllt.

Pufferlösung:

24 g Na_2HPO_4 p. a. und 46 g KH_2PO_4 p. a. werden in doppelt destilliertem Wasser gelöst. Eine Lösung von 0,8 g EDTA in 100 ml Wasser wird zugegeben und das Ganze auf 1 l aufgefüllt. Zur Konservierung werden 20 mg HgCl_2 zugegeben.

Titrationlösung:

1,106 g Ammonium-eisen(II)-sulfat, Hexahydrat p. a. werden in Meßkolben in frisch destilliertem Wasser gelöst, das 1 ml 1 : 3-verdünnte H_2SO_4 enthält, und die Lösung auf 1 l aufgefüllt.

Durchführung: 100 ml der Wasserprobe werden zu 5 ml Pufferlösung und 5 ml Reagenslösung zugegeben und unter Rühren schnell bis zur Entfärbung mit der Ammonium-eisen(II)-sulfatlösung titriert. Die benutzte Titrationlösung wurde vor jeder Analysenserie mit KMnO_4 standardisiert.

Auswertung: Gehalt an freiem wirksamen Chlor =

$$\frac{a \cdot 100}{b} \quad (\text{in mg/l})$$

a = Volumen der verbrauchten Titrationlösung (in ml)

b = Volumen der untersuchten Wasserprobe (in ml)

Gehalt an freiem wirksamen Brom =

$$\frac{a \cdot 100}{b} \cdot 2,25 \quad (\text{in mg/l})$$

Das Verfahren eignet sich zur Bestimmung des Gehalts an freiem wirksamen Chlor im Bereich von 0,1 bis 4 mg/l. Dies entspricht bei Brom einem Bereich von ca. 0,2 bis 9 mg/l.

Bei höheren Konzentrationen ist das zu untersuchende Wasser mit doppelt destilliertem Wasser zu verdünnen.

Bestimmung von wirksamem Chlor:

Die Bildung eines roten Oxidationsproduktes kann auch nach der Reaktion von Jod mit DPD in wässrigen Lösungen beobachtet werden. Da oxidierend wirkende Chlorsubstitutionsverbindungen aus Kaliumjodid eine äquivalente Jod-Menge frei machen, kann ihre Konzentration nach Zugabe von Kaliumjodid wie bei freiem wirksamem Chlor bestimmt werden.

Durchführung: In einen Titrationskolben werden 5 ml Pufferlösung, 5 ml Reagenslösung und 1 g KJ gegeben und mit 100 ml Wasserprobe vermischt. Nach 5 Minuten wird unter Rühren mit der Titrationslösung bis zur Entfärbung oder bis zu einem sich nicht ändernden schwachen rosa Farbton titriert.

Auswertung: Siehe Bestimmung von freiem wirksamem Chlor. Bei Anwesenheit von freiem Chlor wird dieses mitbestimmt.

10. Anhang C Herstellung der Versuchslösungen

- A) Die Chlorwasser-Stammlösung wurde durch Einleiten von Chlorgas aus Stahlflaschen in gekühltes doppelt destilliertes Wasser bis zur hellgelben Färbung der Lösung hergestellt und anschließend mit NaOH neutralisiert.
- B) Die Bromwasser-Stammlösung wurde durch Auflösung eines berechneten Brom-Volumens in doppelt destilliertem Wasser und eine Neutralisation mit NaOH dargestellt.
- C) Die Jod-Stammlösung wurde gleichfalls mit NaOH neutralisiert, nachdem entsprechende Mengen von elementarem Jod in doppelt destilliertem Wasser gelöst wurden.
- D) Zur Darstellung einer Dichlor-iso-cyanurat-Stammlösung wurden entsprechende Mengen von Natriumdichlorcyanurat (der Fa. Bayrol) in doppelt destilliertem Wasser gelöst.
- E) Das zehrungsfreie Leitungswasser wurde durch Versetzen des Wassers mit geringen Chlor- beziehungsweise Brom- oder Jodmengen hergestellt. Nach mindestens 16 Stunden Einwirkungszeit wurde die Halogen-Restmenge durch UV-Bestrahlung zerstört.

Die Herstellung der Testlösungen mit verschiedenen Gehalten an freiem Chlor, Brom und Jod sowie an in Dichlorcyanurat gebundenem Chlor erfolgte durch entsprechende Verdünnung der nach den Verfahren A) bis D)

hergestellten Stammlösungen mit ausgezeihrem Münchner Leitungswasser (Verfahren E). Der pH-Wert der Testlösungen wurde auf den pH des reinen Münchner Leitungswassers von ungefähr 7,5 eingestellt.

Die Versuchslösungen mit definierten Mengen an Monochloramin wurden durch Zusammenmischen von verdünntem Chlorwasser mit einer NH_4Cl -Lösung im molaren Verhältnis von 1 : 1,25 (Gewichtsverhältnis Chlor/Stickstoff = 4 : 1) in Anlehnung an die Arbeiten von PALIN (27) dargestellt. Beide Lösungen wurden zuvor auf den pH-Wert 7,5 eingestellt.

Die Testlösungen mit 25 mg/l freiem Chlor bei pH 6,5 und 8,3 wurden durch entsprechende Verdünnung der nach Verfahren A) dargestellten Chlorwasser-Stammlösung mit 0,066 molaren Phosphat-Pufferlösungen (3) hergestellt.

Für die Überlassung des Themas danke ich den Herrn Prof.
Dr. Drexel und Dipl. Phys. Dir. Dirnagl.

Letzterem danke ich besonders für die hilfreiche Unterstützung bei der Durchführung der Versuche.

Außerdem danke ich allen übrigen Mitarbeitern des Instituts für Medizinische Balneologie und Klimatologie sowie Frau Dr. Jandik vom Institut für Wasserchemie.

Lebenslauf

Roman Zitzelsberger

geboren am

17. 6. 1951 in München

Eltern

Romanus Zitzelsberger, Ver-
kehrsunternehmer

Anna Zitzelsberger, geb.
Hillmeier

Schulen

1957-1961 Volksschule Stock-
dorf

1961-1970 Kurt-Huber-Gymna-
sium Gräfelfing

Abitur

Sommer 1970

Universität

Ludwig-Maximilians-Universität
München 1970-1977

Staatsexamen

1977

